

学位論文題名

光励起の hot-atom を用いた表面衝突反応の設計と 生成分子の脱離の研究

学位論文内容の要旨

固体触媒の表面上の化学反応で生じる寿命の短い活性種である hot-atom 酸素の衝突反応を一酸化炭素酸化および酸素分子の脱離を起こす一次元衝突脱離モデル反応に設計することに成功した。気相中とは異なり、固体表面上の化学種同士の衝突反応の研究は速いエネルギー緩和過程に妨げられて遅れている。本研究では hot-atom を放出する親分子の配向をステップ構造を持つ表面を利用して一方向に規制し、パルスレーザー光を用い hot-atom を一方向に放出させて標的分子に衝突脱離させる方法で、この短寿命の中間種の反応性・寿命などを明らかにした。触媒技術は地球環境問題の解決のために重要な役割を期待されている。その触媒上で進行する化学反応の中の鍵となる過程を、反応中のエネルギー移動を扱う脱離ダイナミクスのレベルで理解を進展させたことは、従来の反応速度論 (Chemical Kinetics) の理解を越えるものであり、触媒性能を改良するために重要な知見である。

本論文は全 6 章からなる。

第一章は、この研究の目的、背景、hot-atom 研究の経緯、課題となるダイナミクス測定の可能性などを解説した。触媒金属表面上の化学種同士の反応ダイナミクスの研究では表面分子の配向と関与する化学種 (hot-atom) のエネルギーの制御が不可欠である。本研究では、白金単結晶のステップ構造表面で安定である Pt(112) を用い、酸素分子が 100 K 程度の低温ではステップ原子上に跨って結合を作り、表面上の溝に沿って配列する性質を利用できることを示した。ここに波長が一定の紫外線レーザーパルス光を照射することで、hot-atom 酸素原子を極めて短い時間だけ溝に沿って放出できることを示した。白金を用いることで hot-atom の大きな収量が得られること、清浄なステップ表面を得やすいことなど、この衝突反応の設計には最適な選択であることを示した。

この反応設計では酸素分子あるいは CO 量が多い場合、ステップ原子上の一次元衝突反応のほかに平らなテラス上の反応が起こる。このとき起こる CO 酸化は一次元衝突ではないが高速の CO₂ を放出すると見られるので、“テラスからの高速の放出 CO₂ 分子はテラス面の垂直方向に指向する”との従来の熱励起による CO 酸化からの CO₂ について角度分布の予測を検証できる可能性も指摘した。

第二章は、使用した 3 室からなる差圧排気型超高真空装置の構造、その性能、結晶の清浄化法、飛行時間測定のための計測装置の組み立て、紫外線レーザー光の真空への導入などを解説した。また飛行時間データからの脱離分子数の脱離角度依存、並進速度分布へのデータ処理方法、角度分解シグナルと脱離量の関係を説明した。

第三章では、熱励起の CO 酸化で、Pt(111) と Pt(557) 面だけで確認されている

hot-atom 酸素による CO_2 の生成 ($\alpha\text{-CO}_2$ 生成) が、Pt (112) 表面上で始めて確認する実験の結果を説明した。ステップ原子への CO と O_2 の吸着熱の違いを利用して、まず ^{18}O 原子と $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ 分子でステップ原子を覆ってしまい、さらに $^{16}\text{O}_2$ を共存させてから、加熱で反応を進行させる。生成物 CO_2 の脱離の角度分解測定では 200 K 以上と 200 K 以下の 2 つの温度域に生成は分裂し、低温域の CO_2 は $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ のみ、高温部の CO_2 は $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ と $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の双方を含むことを確認した。即ち、低温成分は分子状の $^{16}\text{O}_2$ からのみ酸素を受け取る $\alpha\text{-CO}_2$ である可能性を指摘した。

第四章では、193 nm 光による励起反応で脱離した O_2 の結果について詳細な実験結果と解析を説明した。脱離した酸素の溝に沿う面内の分布では指向角が異なる二つの斜め脱離とテラス垂直に近い成分を確認した。酸素量がステップ原子を覆うより小さい場合は前者のみであり、一次元の衝突脱離と同定した。衝突論が予測するとおり脱離角の大きい成分の量は少なく、脱離する酸素の運動エネルギーは大きい。脱離角の小さい成分はエネルギーは小さいが主な脱離生成物である。吸着量を増すとテラスからの脱離が増加した。CO を共存させると、溝に沿う面内の酸素の斜め脱離成分が減少し、CO との反応に hot-atom が使われることを示した。

第五章では、光励起反応で脱離した CO_2 の結果について検討した。 O_2 と CO 量が小さいとき、脱離する CO_2 はステップ原子列に沿う面内で、脱離角が異なる二つの斜め成分を示した。これらは再び衝突論で予測するように脱離角が大きい成分は量が少なく、エネルギーが高い。脱離角が小さい成分が殆どを占め、その運動エネルギーは前者のほぼ半分である。

吸着量が大きいとき、斜めの脱離成分を越えてテラス垂直成分が増加した。その脱離角はテラスの垂直にほぼ等しい。その運動エネルギーは斜めの衝突脱離成分より小さいが、既に報告されている熱励起の CO 酸化で生成する CO_2 のテラス成分より大きい。その脱離角のテラス垂直方向からのズレは、テラスからの光励起反応の $\text{CO}_2 < \text{光脱離の } \text{O}_2 < \text{熱反応の } \text{CO}_2$ の順に大きくなり、運動エネルギーはこの順に減少することを確認した。すなわち、193 nm 光励起の CO 酸化でテラスから脱離生成する CO_2 の運動エネルギーはテラスの傾きを保存するに十分であった。従来熱励起の CO 酸化反応でみられたテラスからの脱離にも関わらずテラスの垂直からズレた脱離の原因は運動エネルギーの不足によるためである。生成分子が強い反発力を受けるほどに表面に接近すると、テラスの構造が良く保存される。このずれの原因は分子線散乱で見られる伝導電子による表面の smoothing 効果と同じものと理解できる。

第六章は、本研究を総括した。金属表面上の CO 酸化では、反応種同士が表面と熱平衡状態で進行するラングミュアーヒンシェルウッド機構のほかに、hot-atom による衝突反応も存在するとみられる。吸着分子の配列と励起エネルギーを制御して、衝突脱離が設計でき、hot-atom の寿命は約 10^{-13} 秒程度、運動エネルギーは 1 原子分進むごとにほぼ半減すること、ステップ原子に吸着している CO 分子はこの hot-atom に大きな反応断面積を示しことが明らかになった。この性質から熱励起反応ではこの活性種の観測は現在では困難と見られる。

今後の研究として、この活性種の分光学的同定、脱離分子の内部エネルギー測定、反応断面積の励起波長依存などの測定が、この活性種の制御に有効であると思われる。

熱励起の CO 酸化反応で懸案であった脱離分子の指向角のズレの原因の究明は今後の角度分布法の有効性を広げると期待できる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 松 島 龍 夫
副 査 教 授 大 澤 雅 俊
副 査 教 授 大 谷 文 章
副 査 教 授 中 村 博

学 位 論 文 題 名

光励起の hot-atom を用いた表面衝突反応の設計と 生成分子の脱離の研究

本研究は紫外光励起による白金表面上の酸素分子の解離過程を利用して、一次元衝突脱離反応を設計し、この脱離過程と反応に関与する短寿命の中間化学種の特性を明らかにしている。触媒技術は地球環境問題の解決のために重要な役割を期待されている。触媒金属上で進行する化学反応の中の鍵となる過程を、反応中のエネルギー移動を扱う脱離ダイナミクスで解明したもので、従来の反応速度論では観測できない過程を明らかにしている。触媒性能を改良するために重要な知見を与えている。

固体触媒の表面上の化学反応で生じる寿命がサブピコ秒と短い活性種である hot-atom 酸素の衝突反応を一酸化炭素酸化および酸素分子の脱離を起こす反応に設計している。hot-atom を放出する親分子の配向をステップ構造を持つ表面を利用して一方向に規制し、パルスレーザー光を用い hot-atom を一方向に放出させて標的分子に衝突脱離させる方法で一次元衝突脱離反応に設計し、hot-atom の反応性・寿命・エネルギー・衝突時のエネルギー移動などを明らかにしている。

各章についての内容は以下の通りである。

第一章はこの研究の背景、目的、hot-atom 研究実験の経緯、理論的取り扱いの経緯、従来の測定・解析の問題点、課題となるダイナミクス測定の可能性などを説明している。本研究では反応種を放出する酸素分子の配向を制御することで、関与する化学種(hot-atom)を一次元に表面を移動させ、標的分子に衝突させる反応を計画、白金単結晶のステップ構造表面で安定である Pt(112)が最適な舞台となる理由を述べている。100 K で酸素分子はステップ原子上に跨って結合を作り溝に沿って配向する。紫外線レーザーパルス光を照射し、hot-atom 酸素原子を短い時間だけ溝に沿って放出できる。白金を用いて hot-atom の大きな

収量を得る。清浄なステップ表面を得やすい。CO や酸素の吸着に対して安定である等。

この反応設計では酸素分子が多い場合、酸素分子がテラスにも分布し、一次元衝突反応のほかに、平らなテラス上の反応が起こると予測している。このとき起こる CO 酸化は hot-atom による衝突反応ではないが高速の CO₂ を放出すると予測し、“テラスからの高速の放出 CO₂ 分子はテラス面の垂直方向に指向する”との従来の熱励起による CO 酸化からの CO₂ について角度分布の予測を検証できる可能性を指摘している。

第二章は使用した差圧排気型超高真空装置の構造、その性能、結晶の清浄化、飛行時間測定のための計測装置、並進速度分布データ処理方法の説明である。

第三章では熱励起の CO 酸化で、hot-atom 酸素による CO₂ の生成 (α -CO₂ 生成) が観測できる条件を検討、Pt(112) 表面上で α -CO₂ を初めて確認する実験結果を報告している。酸素原子と CO 分子でステップ原子を覆ってしまい、さらに ¹⁶O₂ を共存させてから加熱で反応を進行させるとき、低温の CO₂ 成分は分子状の ¹⁶O₂ からのみ酸素を受け取るので α -CO₂ であると主張している。

第四章では 192nm 光による励起反応で脱離した O₂ の詳細な実験結果と解析を纏めている。一次元の衝突脱離の特徴である、指向角が異なる 2 つの斜め脱離 (大きい脱離角でエネルギーが大きく生成量が少ない成分と、小さい脱離角でエネルギーが小さく生成量が多い成分) を確認、大きい吸着量ではテラス垂直に近い成分を確認している。

第五章では (O₂+CO) 共存層における光励起反応で脱離した CO₂ について、一次元の衝突脱離の特徴を示す 2 つの斜め脱離成分を確認、大きい吸着量ではテラス垂直成分を確認している。従来熱励起の CO 酸化でみられたテラスからの脱離にも関わらずテラスの垂直からズレた脱離の原因は運動エネルギーの不足によるためと説明している。

第六章は研究をまとめている。衝突脱離に用いた hot-atom の寿命は 10⁻¹³ 秒程度、運動エネルギーは 1eV に近く、1 原子分進むごとにほぼ半減すること、ステップ原子上の CO 分子に大きな反応断面積を示すことなどを結論している。金属表面上の CO 酸化では、反応種同士が表面と熱平衡状態で進行する機構のほかに、hot-atom による衝突反応も存在すると予測している。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士 (地球環境科学) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。